

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243018
(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/06
C01B 3/38
H01M 8/04
H01M 8/10

(21)Application number : 2002-037608

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 15.02.2002

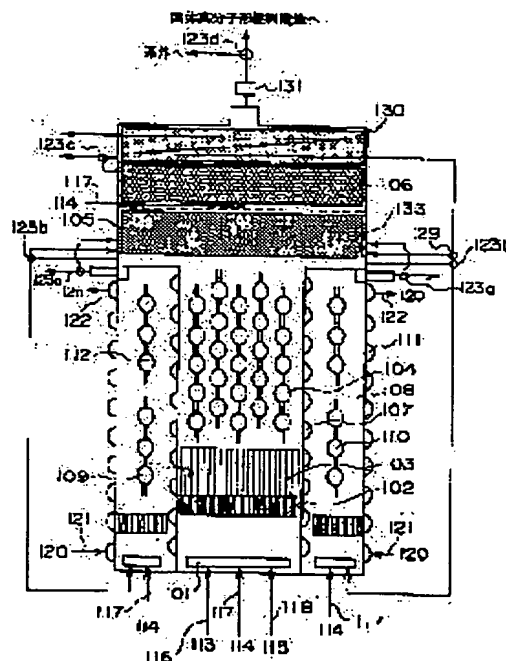
(72)Inventor : MIYATA TERUFUMI
OKANO TETSURO
YATABE HIROSHI
KAKO HIROYUKI
IMADA NORIYUKI

(54) HYDROGEN MANUFACTURING EQUIPMENT AND ITS OPERATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To quickly start a reformer of small hydrogen manufacturing equipment in a system supplying hydrogen gas to a solid polymer fuel cell.

SOLUTION: A methanation catalyst part 153 is installed in the later part of a CO removing part 152 in the small hydrogen manufacturing equipment. A bypass passage short-circuiting a part of reformed gas from a reforming catalyst part 151 to a combustion part (an auxiliary combustion part 155) of exhaust gas in the later part of a fuel cell is installed. In the former, CH₄ is produced from CO, CO₂, H₂ by methanation reaction, CO in the reformed gas is removed, and starting time is shortened. In the later, the temperature of the CO removing part 152 is quickly raised with combustion heat of the reformed gas in starting, and the starting time is shortened. The former and the later may be conducted separately or in combination. Since the CO removing part quickly reaches activation temperature, the starting time of the hydrogen manufacturing equipment and the fuel cell can be shortened.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-243018

(P 2003-243018 A)

(43) 公開日 平成15年8月29日 (2003. 8. 29)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テラート* (参考)
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	8/06 G 4G040
C 0 1 B	3/38	C 0 1 B	3/38 5H026
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M	8/04 G 5H027
			J
			X

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-37608 (P2002-37608)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002. 2. 15)

(71) 出願人 000005441

パプコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(72) 発明者 宮田 輝史

広島県呉市宝町6番9号 パプコック日立株式会社呉事業所内

(72) 発明者 岡野 哲朗

広島県呉市宝町6番9号 パプコック日立株式会社呉事業所内

(74) 代理人 100098017

弁理士 吉岡 宏嗣

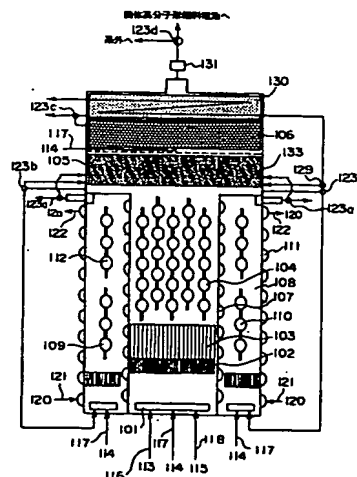
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造装置およびその運転方法

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池に水素ガスを供給するシステムにおいて、小型水素製造装置の改質器を迅速に起動させる。

【解決手段】 小型水素製造装置のCO除去部152後段に、メタネーション触媒部153を設置した。また、改質触媒部151からの改質ガスの一部を、燃料電池後段のアノード排ガスの燃焼部（補助燃焼部155）に短絡させるバイパス流路を設置した。前者によれば、メタネーション反応によりCO、CO₂、H₂ からCH₄ が生成され、改質ガス中のCO除去により起動時間が短縮される。また、後者によれば、起動時に改質ガスの燃焼熱でCO除去部152を迅速に昇温でき起動時間が短縮される。前者および後者は別々でも組合わせてもよい。CO除去部が迅速に活性温度に達するので、水素製造装置および燃料電池の起動時間を短縮できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素系燃料、酸素または空気、および、水または水蒸気を原料として水素を含む改質ガスを生成する改質反応部と、前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去部とを備え、該一酸化炭素を除去した改質ガスを燃料電池に供給する水素製造装置であって、前記一酸化炭素除去部の後流側にメタネーション反応部を設置したことを特徴とする水素製造装置。

【請求項2】 請求項1に記載の水素製造装置において、前記一酸化炭素除去部は、一酸化炭素シフト反応により改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素シフト器と、該一酸化炭素シフト器の後流側に配置され、改質ガス中の一酸化炭素濃度を酸化反応により低減する一酸化炭素選択酸化器とを有することを特徴とする水素製造装置。

【請求項3】 請求項1に記載の水素製造装置において、前記メタネーション反応部は、RuまたはPt系貴金属を含むメタネーション触媒を有することを特徴とする水素製造装置。

【請求項4】 請求項3に記載の水素製造装置において、前記メタネーション反応部は、内部の温度を計測する温度計測手段と、前記メタネーション触媒を加熱する加熱手段とを有し、該メタネーション反応部の内部の温度を、運転条件に応じて調節可能としたことを特徴とする水素製造装置。

【請求項5】 請求項4に記載の水素製造装置において、前記メタネーション触媒を加熱する加熱手段は電気ヒータであることを特徴とする水素製造装置。

【請求項6】 請求項4に記載の水素製造装置において、前記メタネーション触媒を加熱する加熱手段は、前記炭化水素系燃料、前記改質反応部から取り出した改質ガス、または、前記燃料電池排ガスのうちの1以上を含むガスを燃焼させた燃焼ガスを、前記メタネーション反応部に導入するものであることを特徴とする水素製造装置。

【請求項7】 請求項5に記載の水素製造装置において、前記メタネーション触媒を加熱する加熱手段は、前記燃焼ガスの燃焼熱を利用する熱交換器であることを特徴とする水素製造装置。

【請求項8】 請求項4に記載の水素製造装置において、前記メタネーション触媒を加熱する加熱手段は、前記メタネーション反応部の前流側に設けた空気投入口付近で、前記燃料あるいは改質ガスの一部を燃焼させるものであることを特徴とする水素製造装置。

【請求項9】 請求項1～8のうちいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記メタネーション反応部の内部の温度を、運転条件に応じて調節するようにしたことを特徴とする水素製造装置。

【請求項10】 請求項9に記載の水素製造装置におい

て、前記運転条件として、起動時および負荷変化時の一定時間は、前記メタネーション反応部の内部の温度を、250℃～300℃の温度範囲に調節することを特徴とする水素製造装置。

【請求項11】 請求項9～10のうちいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記メタネーション反応部に流入する改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を検出する一酸化炭素ガス濃度検出器を設け、該一酸化炭素ガス濃度検出器の出力値が一定値以上の場合には、前記メタネーション反応部の内部の温度を250℃～300℃なるように調節し、前記一酸化炭素ガス濃度検出器の出力値が一定値以下の場合には、前記メタネーション反応部の内部の温度を200℃以下となるように調節することを特徴とする水素製造装置。

【請求項12】 炭化水素系燃料、酸素または空気、および水または水蒸気を原料として水素を含む改質ガスを生成する改質反応部と、前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素濃度を除去する一酸化炭素除去部とを備えた水素製造装置の運転方法であって、前記改質反応部の燃焼触媒および改質触媒からなる改質触媒部をバーナにより昇温する第1の工程と、前記一酸化炭素除去部の後流側に設置したメタネーション触媒を昇温する第2の工程と、前記改質反応部の温度を計測する第3の工程と、前記メタネーション触媒のガス温度を計測する第4の工程と、前記バーナ部に蒸気を供給する第5の工程と、前記バーナ部の空気比を0.3～0.4とする第6の工程と、前記一酸化炭素除去部の一酸化炭素選択酸化器出口における改質ガス中の一酸化炭素濃度を計測する第7の工程とを有し、前記第3の工程において計測値が650℃以上となり、かつ、前記第4の工程において計測値が250℃以上となったときに、前記第5の工程と前記第6の工程を実行し、前記第7の工程において、計測値が10ppm以下となったときに、前記第2の工程を停止することを特徴とする水素製造装置の運転方法。

【請求項13】 炭化水素系燃料、酸素または空気、および、水または水蒸気を原料として水素を含む改質ガスを生成する改質反応部と、前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去部とを備え、該一酸化炭素を除去した改質ガスを燃料電池に供給する水素製造装置であって、前記改質反応部から前記一酸化炭素除去部へ改質ガスを導く第1のガス流通システムのほかに、前記一酸化炭素除去部の前流側に、前記改質反応部からの改質ガスを燃焼する燃焼部を有する第2のガス流通システムを設けたことを特徴とする水素製造装置。

【請求項14】 請求項13に記載の水素製造装置において、前記燃焼部は、前記改質ガスと前記燃料電池の排ガスとを、混合または個別のいずれかに切り替えて燃焼させるものであることを特徴とする水素製造装置。

【請求項15】 請求項13～14のうちいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記一酸化炭素除去部

が一酸化炭素シフト触媒および一酸化炭素選択酸化触媒を有するものであって、該一酸化炭素シフト触媒出口もしくは該一酸化炭素選択酸化触媒出口における前記改質ガス中の一酸化炭素濃度を計測する一酸化炭素濃度計測手段を備え、該一酸化炭素濃度に基づいて、前記第1のガス流通系統と前記第2のガス流通系統とが切り替え可能であることを特徴とする水素製造装置。

【請求項16】 請求項13～14のうちいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記一酸化炭素除去部が一酸化炭素シフト触媒を有するものであって、該一酸化炭素シフト触媒の温度を計測する温度計測手段を備え、該計測温度に基づいて、前記第1のガス流通系統と前記第2のガス流通系統とが切り替え可能であることを特徴とする水素製造装置。

【請求項17】 請求項13～16のうちいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記一酸化炭素除去部は、前記燃焼部における改質ガスの燃焼熱を導入する熱交換器を備えたことを特徴とする水素製造装置。

【請求項18】 請求項15に記載の水素製造装置を運転する運転方法であって、前記一酸化炭素除去部が有する一酸化炭素シフト触媒もしくは一酸化炭素選択酸化触媒の出口における改質ガス中の一酸化炭素濃度に基づいて切り替え可能な第1のモードと第2のモードとを有し、前記第1のモードは、前記第1のガス流通系統を開、前記第2のガス流通系統を開とし、前記改質反応部で原料から水素を含む改質ガスを生成する改質ガス生成工程と、前記燃焼部で前記改質ガスを単独または前記燃料電池の排ガスと混合して燃焼させる改質ガス燃焼工程と、該改質ガス燃焼工程で生成した燃焼ガスにより前記一酸化炭素除去部を昇温する昇温工程とからなり、前記第2のモードは、前記第1のガス流通系統を開、前記第2のガス流通系統を閉とし、前記改質反応部で原料から水素を含む改質ガスを生成する改質ガス生成工程と、前記改質ガスを前記燃焼部を経由しないで前記一酸化炭素除去部に導入し、該改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素除去工程とからなることを特徴とする水素製造装置の運転方法。

【請求項19】 請求項16に記載の水素製造装置を運転する運転方法であって、前記一酸化炭素除去部が有する一酸化炭素シフト触媒の温度に基づいて切り替え可能な第1のモードと第2のモードとを有し、前記第1のモードは、前記第1のガス流通系統を開、前記第2のガス流通系統を開とし、前記改質反応部で原料から水素を含む改質ガスを生成する改質ガス生成工程と、前記燃焼部で前記改質ガスを単独または前記燃料電池の排ガスと混合して燃焼させる改質ガス燃焼工程と、該改質ガス燃焼工程で生成した燃焼ガスにより前記一酸化炭素除去部を昇温する昇温工程とからなり、前記第2のモードは、前記第1のガス流通系統を開、前記第2のガス流通系統を閉とし、前記改質反応部で原料から水素を含む改質ガス

を生成する改質ガス生成工程と、前記改質ガスを前記燃焼部を経由しないで前記一酸化炭素除去部に導入し、該改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素除去工程とからなることを特徴とする水素製造装置の運転方法。

【請求項20】 炭化水素系燃料、酸素または空気、および、水または水蒸気を原料として水素を含む改質ガスを生成する改質反応部と、前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去部とを備え、該一酸化炭素を除去した改質ガスを燃料電池に供給する水素製造装置であって、前記一酸化炭素除去部の後流側にメタネーション反応部を設置するとともに、前記改質反応部から前記一酸化炭素除去部へ改質ガスを導く第1のガス流通系統のほかに、前記一酸化炭素除去部の前流側に、前記改質反応部からの改質ガスを燃焼する燃焼部を有する第2のガス流通系統を設けたことを特徴とする水素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

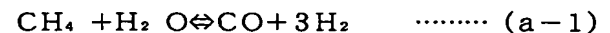
【発明の属する技術分野】 本発明は水素製造装置およびその運転方法に係り、特に、炭化水素系燃料、水蒸気および酸素または空気を原料として水素を主成分とするガスを製造する燃料改質器など、固体高分子形燃料電池用として使用する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来技術による固体高分子型燃料電池用水素製造装置は、一般に改質器とCOシフト器とCO除去器とから構成されていた。原料としては、天然ガス、LPガス、ガソリン、灯油などが使用されるが、以下ではメタンを例にとり、水素を製造する方法を述べる。

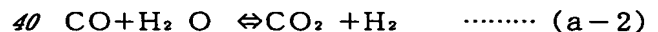
【0003】 まず、改質器では、主に以下の化学式(a-1)の反応(改質反応)により、メタンと水を多量の水素に変換する。

【0004】



同時に、化学式(a-1)により発生したCOは、下記の化学式(a-2)で表されるH₂Oとの反応(CO転化反応)により、さらに水素に変換する。

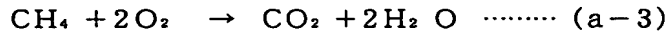
【0005】



ここで、炭化水素系燃料から水素を生成する主反応である(a-1)式の改質反応は、大きなエネルギーを必要とする吸熱反応であり、この反応を継続するためには多量の熱を連続的に供給する必要がある。

【0006】 この熱の供給方法により、改質器の方式が外熱方式、内熱方式(部分酸化方式)と区別されている。外熱方式は、隔壁を隔てて外部から、電気ヒータ、バーナなどで加熱する方法であり、内熱方式は、改質反応を行う反応部に酸素(あるいは空気)を投入し、以下の酸化反応により発生する熱により(a-1)式の改質

反応に熱を供給する方法である。

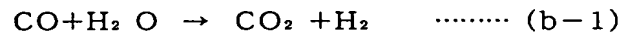


いずれの方式においても、水素を生成する反応は、(a-1)式、(a-2)式である。これらの反応は、いずれも平衡反応であるので、生成後のガス中には、 H_2 だけでなく、 H_2O 、 CO_2 、 CO などが含まれることとなる。

【0008】固体高分子型燃料電池は、電極に白金触媒を使用しているために、燃料ガス中に CO ガスが含まれると発電性能が低下することが知られている。そのため、改質器で発生する改質ガス中の CO を何らかの手法で低減する必要がある。改質ガス中の CO を除去するために、一般に、まず、 CO シフト器を使用する。

【0009】 CO シフト器内部では、以下の化学式(b-1)の反応を促進し、 CO を低減する。この反応は平衡反応であり、温度が低いほど右側(すなわち、 CO が減少する方向)への反応が進行するが、温度が低くなるに従い、反応速度が遅くなる。そのためにできるだけ低温で反応速度を速くするために、 Cu/Zn や Pt を使用した触媒などが用いられている。

【0010】

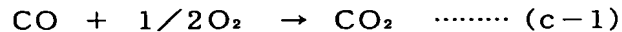


一般に、このような CO シフト器の反応温度は 200°C ～ 300°C であり、 CO シフト器出口部での CO 濃度は、反応温度と反応器の大きさによって変化するが、およそ 2000ppm ～ 5000ppm 程度となる。

【0011】これ以下の CO 濃度にするためには、反応温度をさらに低くする必要があるが、その場合は反応器が大きくなり、現実的ではなくなるために、 CO シフト器での CO 濃度はこの程度が限界値である。

【0012】一方、一般的な固体高分子型燃料電池の許容 CO 濃度は 10ppm 以下であり、さらに CO を除去する必要がある。そのため、通常 CO 除去器が使用される。 CO 除去器では、微量の空気を投入し、以下の化学式(c-1)の反応により、 CO を除去する方法である。このとき、同時に水素が燃えることなく、 CO だけを選択的に燃焼させるために、 Pt や Ru などの貴金属を使用した触媒が使用されている。

【0013】



次に、内熱方式の小型水素製造装置と固体高分子型燃料電池(PFC)を組み合わせたシステムを説明する。小型水素製造装置には、メタンおよび部分酸化用の空気と、さらに水蒸気が供給される。

【0014】小型水素製造装置の内部は燃焼触媒および改質触媒が充填されている。空気はメタンを燃焼するために必要な理論空気量の 20% ～ 30% を供給しており、燃焼触媒によりメタンの一部が燃焼し、上記(a-3)式の燃焼反応が起こる。この燃焼反応により改質反応(a-1)に必要な反応熱を供給している。

【0007】

【0015】燃焼触媒を出たガスは改質触媒に入り、反応温度 600°C ～ 900°C の条件で、改質反応(a-1)式、(a-2)式がおこり、水素を発生することになる。水素を含む改質ガスは熱交換器により 200°C ～ 300°C に冷却され、 CO シフト触媒に入り、(b-1)式の反応により CO は水素に転換される。このとき、(b-1)式の反応は発熱反応であるため、発生した熱を除去するために CO シフト用熱交換器が設置してある。

【0016】 CO シフト触媒を出た改質ガスは、 CO 選択酸化触媒に入る。固体高分子型燃料電池(PFC)は、燃料ガス中に CO があると、電極が被毒され、発電効率が大幅に低下する。これを防ぐために、燃料ガス中の CO 濃度を 10ppm 以下にする必要がある。

【0017】 CO 選択酸化触媒は、前段部に設けた空気投入孔より、微量の空気を投入することで(c-1)式の反応を選択的に促進し、 CO を除去している。このとき、(c-1)式の反応は発熱反応であるため、発熱した熱を除去するために CO 選択酸化用熱交換器が設置してある。

【0018】 CO 選択酸化触媒を出た改質ガスは、改質ガス供給管を介して、固体高分子型燃料電池の燃料極に入り、空気供給管より投入される空気と反応し、電気を発生する。このとき、燃料極の水素の 70% ～ 90% が発電に使われ、残りの 30% ～ 10% の水素が未反応水素排出管より排出される。

【0019】未反応水素排出管から排出された未反応水素は加熱炉に投入、燃焼され、その燃焼熱は、小型水素製造装置に投入するメタン、空気、水等の加熱源として利用される。このとき、加熱炉内のガス温度は、未反応水素の量にもよるが、およそ 600°C ～ 900°C である。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の小型水素製造装置は、起動時において、 CO 選択酸化触媒出口より排出される改質ガスの CO 濃度を、所定値(例えば 10ppm)以下になるように、安定供給できるまで長い時間が必要であった。そのために、燃料電池で発電が開始できるまでの起動時間が長くなってしまいう問題があった。

【0021】以下、参考例を基にその問題点を説明する。小型水素製造装置の一般的な基本構成は、図3に示すように、改質器1と、シフト器2と、 CO 除去器3とから構成されている。本例では、改質器1にメタン供給管6、空気供給管7、水蒸気供給管8が接続され、改質によって製造された水素は固体高分子型燃料電池(PFC)4に供給される。

【0022】この小型水素製造装置と固体高分子型燃料電池(PFC)を組み合わせたシステムの例を図4に

示す。小型水素製造装置5は、起動バーナ9、燃料改質部、熱交換器12および一酸化炭素除去部等から構成される。また、燃料改質部には燃焼触媒10および改質触媒11、一酸化炭素除去部にはCOシフト触媒13、CO選択酸化触媒15が設置されている。

【0023】燃料改質部には、原料ガス供給管6より原料ガス、空気供給管7より空気、水蒸気供給管8より水蒸気が供給される。原料ガスとしては、メタンガス、天然ガス、LPGガス、ガソリン、灯油等の炭化水素系燃料が使用されるが、以下ではメタンを例に挙げ、燃料改質器を用いてメタンから水素を製造する方法について述べる。なお、符号の14はCOシフト用熱交換器、16は空気投入孔、17はCO選択酸化用熱交換器、18は改質ガス供給管、19は未反応水素排出管、25は断熱材である。

【0024】さらに、小型水素製造装置の上記参考例の起動における各反応器内部の温度とガス濃度の変動状況を図5に示す。図5の横軸は起動バーナを点火してから時間をとっている。

【0025】時間0からBまでの間は、起動バーナ9に空気比が1.2となるように燃料と空気を投入し、起動バーナ部分で火炎を形成することで、後流の燃焼触媒や改質触媒を昇温している過程である。

【0026】燃焼、改質触媒の温度が所定温度に達すると（Bの時刻）、水蒸気を投入し、同時に、メタン/空気比率を0.3程度に、メタン/水蒸気比率を2.5に変更し、水素が発生する条件に移行する。このとき、起動バーナ部では空気比が燃焼範囲をはずれた状態となるために火炎を形成することができなくなり、着火、燃焼位置が燃焼触媒側に移行することとなる。

【0027】同時に改質触媒部では、それまで酸化状態にあった触媒が徐々に還元状態に移行し始め、少しずつ改質反応が進むようになる。そのため、改質触媒の温度は少しずつ低下し、同時に水素が発生し始める。この反応は、(a-1)式の反応が起こっているためであり、そのため、同時にCOも発生し始める。

【0028】このとき、COシフト触媒部は、Bの時刻において所定の温度（例えば210℃）になっている。図6にCOシフト触媒部の温度と処理後のCO濃度の関係を示す。この図はCOシフト触媒として、Cu-Zn系の触媒を使用した場合の一例を示しているが、200℃～220℃近傍に極小値がある。

【0029】これは、200℃以下では、温度が低くなるに従って反応速度が遅くなるために、CO濃度が高くなっている。一方、220℃以上では平衡値が高くなってしまうためにCO濃度が高くなっている。そのため、CO濃度を所定値以下にするためには、COシフト触媒部の温度を200～220℃に保つ必要がある。

【0030】しかしながら、Bの時刻に水素が発生する条件に移行したため、改質触媒部より送られてくる改質

ガス中のCO濃度が次第に高くなり、COをH₂とCO₂に改質する(c-1)式の反応が進み始める。この反応は、発熱反応であるために、COシフト触媒部の温度が上昇し始め、220℃以上となってしまう、CO濃度が所定値を越えてしまう。

【0031】そこで、シフト触媒内部に設置したCOシフト用熱交換器14に供給する冷却水の量を調整し、シフト触媒部の温度を調整する方法が用いられるが、改質触媒から発生するCO濃度が変化しているために、触媒部の温度を一定値に制御することは難しく、安定するのはCの時刻である。

【0032】また、CO選択酸化触媒部は、Bの時刻において所定の温度（例えば150℃）となっている。図7に示すように、CO選択酸化触媒部の温度と処理ガス中のCO濃度との関係は、130℃以下ではCO濃度が高くなるという特性がある。これは、130℃以下では(c-1)式の反応が進まなくなるためである。一方、180℃以上ではH₂濃度が低下する。これは、以下に示すメタネーション反応が進行するためである。

【0033】このために、CO選択酸化触媒部では130～180℃の温度域に制御する必要がある。ところが、起動時において、Bの時刻で水素が発生する条件に移行すると、改質触媒部で次第にCOが発生するようになり、COシフト触媒部で除去しきれなかった高濃度のCOが送られてくる。

【0034】CO選択酸化触媒は、送られてくるCO濃度に応じて、適量の空気を空気投入孔から噴出し、COだけを選択的に酸化処理するわけであるが、送られてくるCO濃度は不明なために、少しずつ空気を投入し、出口CO濃度が所定値以下になるまで空気量を増加する方法をとることとなる。

【0035】また、(c-1)式の反応により発生する熱のために、CO選択酸化触媒部の温度が高くなり、所定温度(200℃)以上となってしまう。そのため、CO選択酸化触媒内部に設置したCO選択酸化用熱交換器17に供給する冷却水の量を調整し、CO選択酸化触媒部の温度が180～200℃の範囲になるような操作を実行する。

【0036】以上の操作を、COシフト触媒から送られてくる改質ガス中のCO濃度と改質ガス温度が変化しているなかで、同時に制御する必要があり、安定にCO濃度を所定値以下に運転できるようになるまで時間がかかることとなる。

【0037】以上の理由により、小型水素製造装置5より発生する改質ガス中のCO濃度を10ppm以下に安定して保持できるようになる時刻は、図中のCとなり、起動から発電開始までに時間がかかることが分かる。この時間は、具体的には1時間から2時間である。

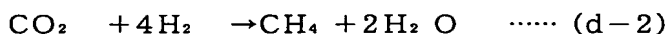
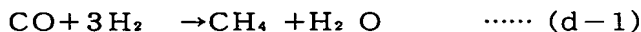
【0038】以上のように、従来法の小型水素製造装置の起動時において、改質触媒部およびCOシフト触媒部

の温度変動がなくなるまで、CO選択酸化触媒部の温度を所定温度に制御することが難しく、そのためにCO選択酸化触媒部より発生する改質ガス中のCO濃度を短時間に10ppm以下とすることができず、起動に時間がかかると同時に、制御が非常に複雑になるという問題があった。同様に、負荷変動時においても急速な負荷応答が困難であるという問題があった。

【0039】本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、短時間で燃料改質器を起動させ、しかも起動時に電池へ供給できない改質ガスを有効に利用する方法および装置を提供することにある。

【0040】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、炭化水素系燃料、酸素または空気、および水または水蒸気を原料として水素を含む改質ガスを生成する改質反応部と、前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去部（CO除去部）とを



そのため、CO選択酸化触媒部の後流にメタネーション反応を促進する触媒を設け、かつ、該メタネーション触媒を250℃～300℃にすることにより、容易にCOを除去することが可能となる。この場合、一度生成したH₂をCH₄に戻してしまうこととなるが、起動時および負荷変動時の一時的な場合のみであり、全運転時間に対する比率はわずかであり、全体効率におよぼす影響は小さい。

【0043】また、前記第2のガス流通系統における燃焼部は、改質反応部の内部でもあるいは外部に併設されても構わないが、改質反応部の内部に設置されれば、定常時、燃焼部で燃焼されたアノード排ガスの熱を熱交換器や隔壁等を介して原料の予熱に利用できる利点がある。

【0044】炭化水素系燃料として、天然ガス、都市ガス、メタンガス、プロパンガス、メタノール、ナフサ、ガソリン等の何れを使用しても構わない。水、水蒸気および空気昇温用の熱交換器の一部もしくはすべてを一酸化炭素除去部と接触させれば、水、水蒸気および空気を予熱することができる。

【0045】また、本発明では、起動時、改質ガスは上記燃焼部へ供給されるが、CO除去部に設置されたCO除去触媒の温度を計測し、活性を有する温度に到達後、改質ガスを短絡させて上記燃焼部へ供給する流路を、固体高分子形燃料電池を経由して上記燃焼部へ供給する流路に切り替える制御を実施すればよい。

【0046】燃料の改質反応部には、Ni系、Ru系等の改質触媒を用いる。メルカプタン系の付臭剤等を含有する炭化水素系燃料を用いる場合、硫黄による改質触媒の被毒の観点からNi系の使用が好ましい。カーボン析出防止のため、アルカリ金属、アルカリ土類金属および

備え、該一酸化炭素を除去した改質ガスを燃料電池に供給する水素製造装置であって、前記CO除去部の後流側にメタネーション反応部を設置したことを特徴とするものである。また、前記改質反応部から前記CO除去部へ改質ガスを導く第1のガス流通系統のほかに、前記CO除去部の前流側に、前記改質反応部からの改質ガスを燃焼する燃焼部を有する第2のガス流通系統を設けたことを特徴とするものである。なお、前者の特徴と後者の特徴は個別であってもあるいは両者を組み合わせたものであってもよい。

【0041】本発明の作用を以下に説明する。CO、CO₂、H₂を含んだガスは、ガス温度が250℃以上になると、以下に示すメタネーション反応と呼ばれる反応により、CO、CO₂、H₂からCH₄が生成される。

【0042】

希土類金属等を添加しても構わない。

【0047】CO除去部には、CO除去用触媒として、COシフト触媒およびCO選択酸化触媒を用いる。COシフト触媒として、Cu-Zn等の遷移金属系、Ru、Pt等の貴金属系等のCOシフト触媒の使用が可能であるが、取り扱い易さ、安定性および反応熱等の観点から貴金属系COシフト触媒の使用が好ましい。

【0048】COシフト触媒の活性向上のため、助触媒成分として希土類金属等を添加しても構わない。CO選択酸化触媒として、貴金属系CO選択酸化触媒の使用が可能である。CO選択酸化触媒の活性向上のため、助触媒成分としてアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属等を添加しても構わない。

【0049】なお、CO除去用触媒を1個もしくは同一あるいは異なる性状のものを複数個使用してもよい。また、燃料改質器に用いる触媒形態として、ハニカム、球状および円筒状等が挙げられる。装置内の圧力損失の観点からハニカム状触媒の使用が好ましい。

【0050】ここで、前記第2のガス流通系路を用いた場合の作用を詳述する。第1のガス流通系路による改質モードへの移行時間をt₁、CO除去部の昇温完了時の時間をt₂、改質ガスを短絡させて前記燃焼部へ供給するステップをS₁、固体高分子形燃料電池を経由して当該燃焼部へ供給するステップをS₂とすれば、従来技術と本発明の改質触媒およびCOシフト触媒の温度変化ならびに改質器出口のH₂およびCOの含有率変化は図13のようになる。改質ガスのS₁のH₂含有率はほぼ安定しているが、CO含有率は高いので燃料電池本体へ供給することができない。

【0051】しかし、t₂以降のS₂ではCO除去触媒が作用しCO含有率が低下し、これに伴ってH₂含有率

が増加しており、燃料電池本体へ供給可能である。燃料電池の迅速な起動のため、 t_2 の短縮が必要となる。

【0052】従来技術では、改質触媒、CO除去触媒の順に昇温されるので t_2 までに要する時間が長い。一方、本発明では、固体高分子形燃料電池システムの定常運転時に、電池本体から排出された未反応の水素を燃焼させる補助燃焼部を上記燃焼部として利用し、起動時に切り替え弁等により下流側のCO除去触媒、電池本体への供給系統を補助燃焼部への供給系統に切り替え、昇温中の改質触媒から生成した改質ガスを補助燃焼部へ短絡させる。

【0053】当該補助燃焼部には熱交換器が設置され、補助燃焼部から排出される排ガス温度を所定の温度に調整できる。この排ガスをCO除去部へ直接、あるいは熱交換器を介して間接的に導入することにより、S1において改質触媒の昇温と共に当該排ガスの燃焼熱で一酸化炭素除去部の昇温もできるので、従来技術と比べて t_2 までに要する時間、即ち、起動時間の大幅な短縮が可能となる。

【0054】また、メタネーション触媒と前記第2のガス流通系路とを備えたことにより、起動時に改質触媒を通過したガス（改質ガス）の一部を燃料電池からのアノード排ガス燃焼部へ供給して燃焼させた後、この燃焼熱を用いてCO除去触媒やメタネーション触媒の昇温を行うことができる。

【0055】この方法により、従来技術ではCO除去触媒が活性温度に達するまで電池へ供給できなかった改質ガスを有効利用し、CO除去触媒の昇温時間を短縮、すなわち起動時間を短縮できる。また、メタネーション触媒は上流側のCO除去触媒の熱も受け取るので、メタネーション触媒はCO除去触媒より早く活性温度に達する。したがって、本発明により起動時の改質ガスを燃料電池へ供給でき、しかもCO除去触媒の昇温もできるので起動時の発電だけでなく起動時間の短縮も可能となる。

【0056】

【発明の実施の形態】まず、本発明の実施形態の概要を説明する。小型水素製造装置で水素ガス（改質ガス）を製造し、この水素ガスを固体高分子型燃料電池に供給するシステムにおいて、小型水素製造装置を迅速に起動させるために、本発明の実施形態は以下の構成を採用した。

【0057】① 小型水素製造装置の改質器のCO低減部後流側に、メタネーション触媒と加熱部とを設置した。② 改質器からCO低減部に至る改質ガスの流路のほかに、改質器で製造された改質ガスの一部を、燃料電池の後段に設置されている未燃水素を含むアノード排ガスの燃焼部（補助燃焼部）に短絡させ、この補助燃焼部で燃焼させた燃焼排ガスでCO低減部を昇温させるバイパス流路を設置した。

【0058】上記構成を採用すると、①のメタネーション触媒によって、CO、CO₂、H₂を含んだガスは、一定ガス温度以上になると、メタネーション反応と呼ばれる反応により、CO、CO₂、H₂からCH₄が生成されるため、改質ガス中のCOが容易に除去され、起動時間が短縮される。また、②の構成によって、水素製造装置の起動時に、改質ガスを補助燃焼部へ短絡させて燃焼させ、この燃焼排ガスの燃焼熱でCO低減部を迅速に昇温できるので、起動時間が短縮される。

10 【0059】さらに、①と②の構成を組み合わせることにより、従来技術ではCO除去触媒が活性温度に達するまで電池へ供給できなかった改質ガスを有効利用し、CO除去触媒の昇温時間の短縮、すなわち、水素製造装置および燃料電池システムの起動時間を短縮できる。

【0060】まず、メタネーション触媒を設置する実施形態について説明する。図1は、本発明の一実施形態を示す小型水素製造装置の構成図である。内部に改質反応管21があり、この改質反応管21は、起動バーナ9、燃焼触媒10、改質触媒11、熱交換器12、COシフト触媒13、CO選択酸化触媒15、メタネーション触媒31を構成要素として含む。

【0061】改質反応管21は、反応管下部より、燃料である都市ガスと、空気と、水蒸気を投入し、起動バーナ9部あるいはその上部に設置した燃焼触媒10部で都市ガスの一部を酸化することで熱を発生する。

【0062】この熱を利用して、改質触媒11部で都市ガスと水蒸気とが反応し、前述の化学式(a-1)、(a-2)の反応が進行することで、水素、一酸化炭素などに改質される。このとき、各部の温度は、起動バーナ9部から燃焼触媒10部までの間が約400℃、燃焼触媒10部が800℃～900℃、改質触媒11部が800℃～650℃となっている。

30 【0063】次に、改質触媒11部で発生したガスは、熱交換器12で200℃程度に除熱した後、COシフト触媒13に入る。ここでは、化学式(a-2)の反応が進行し、一酸化炭素のほとんどが水素になり、一酸化炭素の濃度は2000ppm～3000ppmとなる。なお、化学式(b-1)の反応は発熱反応であるため、発生した熱はCOシフト用熱交換器14で除熱する構成となっている。

40 【0064】COシフト触媒13より排出された改質ガスは、後流のCO選択酸化触媒15で、化学式(c-1)の反応によりCOが除去される。燃焼用空気は空気噴出孔16より、反応器内に供給される。また、化学式(c-1)は発熱反応であるために、発生した熱はCO選択酸化用熱交換器17により除熱される。CO選択酸化触媒15の出口部におけるCO濃度はおよそ数ppmである。

50 【0065】ここで、CO選択酸化触媒部15の後流には、本発明に基づくメタネーション触媒31と加熱用電

気ヒータ32と熱電対33が設置されている。電気ヒータは触媒の加熱手段として構造が簡単であり、また、制御や熱の分布の均一化が容易であるという利点がある。本装置を使用した起動手順(ステップ:S)を、図8を用いて以下に説明する。

【0066】まず、制御器34より発せられた起動指令に基づき、原料と空気を所定量投入し、起動バーナ9を点火する(S1)。起動時は起動バーナ9で火炎を維持し、燃焼触媒10および改質触媒11を加熱する必要があるため、投入するメタンと空気の比率(理論燃焼空気量に対する投入空気量の比)は1:2としている。起動バーナ点火と同時に、メタネーション触媒31の加熱用電気ヒータ32に通電し(S2)、メタネーション触媒の加熱を開始する。

【0067】改質触媒部のガス温度(改質触媒に設置した熱電対36の指示値)が600℃以上となり(S3)、かつ、メタネーション触媒温度(熱電対33の指示値)が250℃以上となれば(S4)、バーナ部に蒸気を供給し(S5)、同時に原料と空気の比率(空気比)を0.3~0.4に変更する(S6)。その後、CO選択酸化器の後流部に設置したCO濃度計35により、CO濃度が10ppm以下になれば(S7)、メタネーション触媒部の電気ヒータをOFFとする(S8)。

【0068】ここで、上記空気比の変更により、起動バーナ9部で火炎は消滅し、着火位置は燃焼触媒部に移行する。同時に改質触媒11部では改質反応が始まったために、吸熱反応により改質触媒部のガス温度は低くなる。このときの各部温度変化および発生ガス濃度変化の様子を図2に示す。

【0069】バーナ部に蒸気を供給し、同時に原料と空気の比率(空気比)を0.3~0.4に変更したことにより、改質触媒部で改質反応が始まり、H₂とともにCOが発生する。発生したCOはCOシフト触媒13に送られる。このとき、従来技術の場合と同様に、COシフト触媒の温度を所定温度範囲内に制御することが困難なために、十分なCO低減ができない。

【0070】次に、高濃度のCOを含んだ改質ガスは、CO選択酸化触媒15に送られる。ここでは、定常負荷時に必要となる空気が空気投入口16から投入されているが、CO選択酸化触媒の温度条件が整っていないことと、改質ガス中のCO濃度が高いために、ほとんどCOを低減することができず、CO選択酸化触媒出口のCO濃度は従来法の場合と同様に数千ppmである。

【0071】しかし、この後流に設置したメタネーション触媒が動作温度である250℃~300℃に設定されているため、ほとんどのCOはH₂と反応し、CH₄となる。このとき、一部のCO₂もH₂と反応し、CH₄となっている。上記のメタネーション反応により、発生したH₂の一部がCH₄となるために、改質ガス中のH₂濃度は数%低下している。

【0072】しかし、COシフト触媒部およびCO選択酸化器の反応条件に関係なく、改質ガスのCO濃度を常に10ppm以下にすることができると、電池に改質ガスを高速に供給することが可能となる。

【0073】その後、改質触媒部より安定したガス組成の改質ガスが発生するようになり、かつ、COシフト部およびCO選択酸化器の温度、投入空気量が適正となると、CO選択酸化器出口のCO濃度は設定値(10ppm)以下となる。この状態になると、CO選択酸化器の後流に設置したメタネーション触媒は250℃以上にする必要はなくなる。

【0074】そのために、本実施形態では、CO選択酸化器の後流部にCO濃度計35を設置し、このCO濃度が10ppm以上では、メタネーション触媒部の温度を250℃になるようにし、CO濃度が10ppm以下になれば、メタネーション触媒部の加熱手段がOFFとなるように制御している。

【0075】本実施形態によれば、このような方法を採用することで、時刻Bの時点で発電を開始することが可能となり、約20分で起動することができるという効率的な作用効果がある。

【0076】つぎに、本発明に基づく負荷変化時の運転手順を図10に示す。負荷変化指令を受けると(S21)、まず、メタネーション触媒加熱用電気ヒータ32に通電し(S22)、メタネーション触媒31を昇温する。

【0077】そして、メタネーション触媒31の温度が250℃以上になった後(S23)、空気量、燃料量、水量を所定の負荷に合わせて変化させる(S24)。その後、CO選択酸化器出口のCO濃度が10ppm以下であることを確認した後(S25)、メタネーション触媒加熱用電気ヒータへの通電を停止する(S26)。

【0078】S24で各触媒内部の温度やガス組成が変動するために、CO濃度が10ppmを超えてしまうという現象が生じる。そのために、従来の方法では、各触媒内部の温度やガス組成の変動が生じないように、ゆっくりと負荷変化を行う必要があった。

【0079】しかし、本実施形態では、CO選択酸化器の後流にメタネーション触媒があり、負荷変化時には250℃以上になるように運転しているために、発生したCOはメタネーション触媒部で、メタネーション反応によりメタン化される。そのため、空気、燃料、水量を急速に変化させ、各触媒内部の温度やガス組成が一時的に変動する運転を行っても、燃料電池部に供給される改質ガス中のCO濃度は、常に10ppm以下を保つことができる。

【0080】負荷変化後、各触媒の温度、ガス濃度が安定し、CO選択酸化器出口のCO濃度が10ppm以下に制御できるようになったことを、CO選択酸化器出口に設置したCO濃度計で確認した後、メタネーション触

媒加熱用電気ヒータへの通電を停止し、通常運転に移行する。このような制御を行うことで、負荷変化を急速に行うことが可能となった。

【0081】次に、本発明の他の実施形態を説明する。上記実施形態では、CO選択酸化触媒の後流に、メタネーション触媒設置し、その部位を起動時および負荷変動時に250℃～300℃に制御する方法を示したが、CO選択酸化触媒もメタネーション触媒と兼用する方法も同様な効果を得ることができる。

【0082】この場合、CO選択酸化触媒を加熱する手段を設け、起動時および負荷変化時に、CO選択酸化触媒部の温度を250℃～300℃に制御することで、本発明と同等の効果がある。

【0083】また、前述の実施形態では、CO濃度計の計測値が10ppm以下になった場合にメタネーション触媒部の加熱を停止する方法を示したが、簡易的な方法として、タイマー制御を採用する方法も同等の効果がある。

【0084】この方法の起動手順を図9に示す。本例が図8の手順と相異するところは、あらかじめ試験により、起動から改質触媒部の温度が安定し、かつ、COシフト触媒部、CO選択触媒部の反応が安定するまでの時間を計測しておき、その時間内は、メタネーション触媒部の温度を250℃～300℃に設定し、その時間が過ぎれば、メタネーション触媒部の加熱を停止するという方法である。

【0085】まず、起動バーナ9を点火し(S11)、メタネーション触媒31の加熱用電気ヒータ32に通電し(S12)、タイマーを起動させる(S13)。改質触媒部のガス温度が600℃以上となり(S14)、かつ、メタネーション触媒温度が250℃以上となれば(S15)、バーナ部に蒸気を供給し(S16)、空気比を0.3～0.4に変更する(S17)。その後、タイマーが一定時間を超えたら(S18)、メタネーション触媒部の電気ヒータをOFFとする(S19)。

【0086】上記実施形態では、メタネーション触媒を加熱する手段として電気ヒータを使用した。燃料である都市ガス、あるいは、燃料電池のアノード極から排出される低濃度水素を含んだガスを燃焼させ、その燃焼熱を利用する方法により、同様な効果を得ることもできる。

【0087】この場合の装置構成を図11に示す。本図は、燃料電池のアノード極から排出される低濃度水素を加熱炉で燃焼し、その熱をCO選択酸化触媒内部に設置した加熱器41に供給する構造の例である。本実施形態の場合、起動時において余分なエネルギーを使う必要がなくなり、起動時の消費エネルギーを低減できる利点がある。

【0088】また、メタネーション触媒を加熱する方法として、起動時には起動バーナの空気比を1.0以下で

運転し、かつ、メタネーション触媒の前段部に微量の空気を投入する方法により、本実施形態と同等の効果を得ることができる。

【0089】すなわち、起動時に起動バーナの空気比を1.0以下で運転することで、燃焼排ガス中に少量の未燃ガスが残ることとなり、これをメタネーション触媒前段部から投入する微量の空気で燃焼させることで熱が発生し、メタネーション触媒部の温度を昇温することができる。

10 【0090】一方、起動時以外には、改質ガス中に水素などの燃焼ガスが含まれるので、メタネーション触媒前段部より投入する空気で、この燃焼ガスを燃焼することでメタネーション触媒部を昇温することができる。

【0091】次に、改質器からの改質ガスの一部を、アノード排ガス燃焼部(補助燃焼部)に短絡させ、燃焼させた排ガスによってCO低減部を昇温する実施形態(前述の②)について説明する。

20 【0092】まず、本例の起動方法に関する手順を図12(a)～図12(c)に示す。原料の炭化水素系燃料および空気を供給して起動バーナを点火し(S51)、燃焼触媒および改質触媒を昇温させるとともに、蒸気を生成する(S52)。

【0093】改質触媒出口温度をK熱電対で測定して100℃以上となれば、蒸気量と炭化水素系燃料の供給量との比(S/C)を1.5～3.5にするために、蒸気および空気量と炭化水素系燃料の供給量との量論比(空気比)を0.25～4.0となるように空気を供給し、改質モードへ移行(S53)して改質ガスを生じさせる(S54)。

30 【0094】状態2(起動運転時)では、改質ガスは補助燃焼部へ導入されて燃焼後、一酸化炭素除去部へ供給される。この燃焼熱を利用して一酸化炭素除去部の昇温を行う。その一例を図12(c)に示す。改質触媒部で(S81)生成された改質ガスは、補助燃焼部で燃焼され(S82)、その燃焼排ガスによってCOシフト触媒部(S82)～CO選択酸化触媒部(S83)を加熱して系外へ排出される。

40 【0095】状態2(起動運転時)から状態1(定常運転時)への移行はガス流路の切替えにより行う。ガス流路切替えの判断は、図12(a)に示すように、COシフト触媒出口もしくはCO選択酸化触媒出口のCO濃度計測に基づいて行う場合(S55)と、COシフト触媒もしくはCO選択酸化触媒の温度計測に基づいて行う場合(S58)との2通りがある。

50 【0096】前者(S55)では、CO濃度計を用いてCOシフト触媒もしくはCO選択酸化触媒出口のCO濃度を計測し、CO濃度が固体高分子形燃料電池の電極を被毒しない濃度に到達後(S56)、信号を切替え弁へ送り、改質ガスを短絡させて補助燃焼部へ供給していた流路を、固体高分子形燃料電池を経由して補助燃焼部へ

供給する流路に切り替え（Ｓ５７）、改質ガスを燃料電池本体へ供給して状態２から状態１へ移行する。

【００９７】ただし、ＣＯ濃度基準で流路を切替える方法は、改質ガスの一部を補助燃焼部で燃焼させた後、その燃焼熱を熱交換器へ導いて一酸化炭素除去部を昇温させる場合である。ＣＯシフト触媒、ＣＯ選択酸化触媒出口両方のＣＯ濃度を計測した方が好ましいが、ほぼ同時に両触媒は活性に到達するので必ずしも両方のＣＯ濃度を計測する必要はない。

【００９８】後者（Ｓ５８）では、Ｋ熱電対を用いてＣＯシフト触媒もしくはＣＯ選択酸化触媒の温度を計測し、触媒が活性を有する温度（貴金属系ＣＯシフト触媒の場合、２５０℃～３００℃）に到達後（Ｓ５９）、信号を切り替え弁へ送り、改質ガスを短絡させて補助燃焼部へ供給していた流路を、固体高分子形燃料電池を経由して補助燃焼部へ供給する流路に切り替える（Ｓ６０）。なお、ＣＯシフト触媒、ＣＯ選択酸化触媒の両方の温度を計測した方が好ましいが、ほぼ同時に両触媒は活性に到達するので必ずしも両方の温度を計測する必要はない。

【００９９】こうして流路を切り替え、改質ガスを燃料電池本体へ供給して状態２から状態１へ移行する。状態１（定常運転時）では、図１２（ｂ）に示すように、改質触媒部（Ｓ７１）で生成された改質ガスは、ＣＯ低減部のＣＯシフト触媒部（Ｓ７２）およびＣＯ選択酸化触媒部（Ｓ７３）を経由して、固体高分子形燃料電池（Ｓ７４）に供給される。その後、アノード側から排出される未燃水素を含む排ガスを補助燃焼部（Ｓ７５）で燃焼して系外へ排出する。

【０１００】以下、いくつかの実施形態により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施形態により制限されるものではない。まず、一実施形態に基づく装置の概略を図１４に示す。

【０１０１】本実施形態では、燃料改質器本体と電池からのアノード排ガスを処理する補助燃焼部５８が併設されている。起動時、改質ガスを補助燃焼部５８へ供給して燃焼後、その排ガスをＣＯ除去部へ導入させて燃焼熱によりＣＯシフト触媒５５およびＣＯ選択酸化触媒５６を昇温させる構成となっている。

【０１０２】この方法および装置を採用することにより、起動時に改質触媒５３の昇温と同時にＣＯ除去触媒（５５、５６）も昇温できるので、起動時間の短縮が可能となる効果を有し、しかも、従来系外へ排出されていた改質ガスも有効に利用できる効果も有する。

【０１０３】燃料改質器は燃料改質部および一酸化炭素除去部を有しており、燃料改質部および一酸化炭素除去部は隔壁８１により仕切られ、配管により接続されている。燃料改質部には起動バーナ５１、燃焼触媒５２および改質触媒５３、一酸化炭素除去部にはＣＯシフト触媒５５およびＣＯ選択酸化触媒５６が設置されている。当

該燃料改質部の周囲には冷却用外部熱交換器６１を設置している。

【０１０４】起動時に改質反応部へ燃料である原料ガス６３、空気６４および水蒸気６５を投入し、起動バーナ５１あるいは当該起動バーナ５１上部に設置した燃焼触媒５２で原料ガス６３の一部を燃焼（酸化）することで、熱を発生させる。この熱を利用して改質触媒５３を所定の温度まで昇温させる。このとき、切替え弁７３ａを用いて、生成する改質ガスを一酸化炭素除去部ではなく、燃料改質器と併設した補助燃焼部５８へ導いて燃焼させる。

【０１０５】燃焼後の排ガスを排ガス供給管により一酸化炭素除去部へ供給し、ＣＯシフト触媒５５およびＣＯ選択酸化触媒５６を昇温させる。ＣＯシフト触媒５５に設置した温度計測装置８０を用いてＣＯシフト触媒５５の温度を測定し、活性温度に到達後、切替え弁７３を用いて生成する改質ガスを一酸化炭素除去部へ供給する。

【０１０６】次に、別の実施形態に基づく装置の概略を図１５に示す。本実施形態では、燃料改質器本体と電池からのアノード排ガスを処理する補助燃焼部５８が一体化されている。起動時、改質ガスを補助燃焼部５８へ供給して燃焼後、その排ガスをＣＯ除去部へ導入させて燃焼熱によりＣＯシフト触媒５５およびＣＯ選択酸化触媒５６を昇温させる構成となっている。

【０１０７】本実施形態では、一体化構造を採用することにより、定常時に補助燃焼部のアノード排ガスの燃焼熱を利用して蒸気の前熱を行うことが可能となる効果を有する。また、起動時に改質触媒の昇温と同時にＣＯ除去触媒も昇温できるので、起動時間の短縮が可能となる効果を有し、しかも、従来系外へ排出されていた改質ガスも有効に利用できる効果も有する。

【０１０８】本例の構成は図１５に示すように、燃料改質器は燃料改質部および一酸化炭素除去部を有しており、燃料改質部および一酸化炭素除去部は隔壁８１により仕切られ、配管により接続されている。燃料改質部には起動バーナ５１、燃焼触媒５２および改質触媒５３、一酸化炭素除去部にはＣＯシフト触媒５５およびＣＯ選択酸化触媒５６が設置されている。

【０１０９】当該燃料改質部の周囲には、冷却用内部熱交換器５４、さらにその周囲に補助燃焼部５８が設置されている。当該補助燃焼部５８内には、空気加熱器５９、原料ガス加熱器６０、水蒸気加熱器６２を設置している。また、当該補助燃焼部５８側壁には冷却用外部熱交換器を設置している。

【０１１０】本実施形態では切替え弁を３個（７３ａ、７３ｂ、７３ｃ）用いて、起動運転時および定常運転時でガス流路を切替える。図１６は図１５の基本構成およびガス流路を示す図であり、図１６では切替え弁によるガス流路の連絡状況を明確にした。以下、図１５および図１６を用いてさらに詳述する。

【0111】起動時に改質反応部へ燃料である原料ガス63、空気64および水蒸気65を投入し、起動バーナ51あるいは当該起動バーナ51上部に設置した燃焼触媒52で原料ガス63の一部を燃焼（酸化）することで、熱を発生させる。この熱を利用して改質触媒53を所定の温度まで昇温させる。

【0112】切替え弁73bを用いて生成する改質ガスを一酸化炭素除去部ではなく、当該補助燃焼部58へ導いて燃焼させる。燃焼後の排ガスを切替え弁73cを用いて排ガス供給管から一酸化炭素除去部へ供給し、COシフト触媒55およびCO選択酸化触媒56を昇温させる。

【0113】一酸化炭素除去部を通過した排ガスは、切替え弁73dを用いて系外へ排出される。この場合のガス流路は、図16に示したようになる。COシフト触媒に設置した温度計測装置80を用いてCOシフト触媒の温度を測定し、活性温度に到達後、切替え弁73bを用いて生成する改質ガスを一酸化炭素除去部へ供給する。

【0114】一酸化炭素除去部で一酸化炭素濃度を低減後、切替え弁73dを用いて当該改質ガスを固体高分子形燃料電池へ供給して定常運転の状態となる。アノード排ガスは補助燃焼部で燃焼後、切替え弁73cを用いて系外へ排出する。この場合のガス流路は、図16に示したようになる。

【0115】次に、さらに別の実施形態に基づく装置の概略を図17に示す。本実施形態では、図16の例に示した装置において、起動時に当該補助燃焼部58から排出される排ガスを一酸化炭素除去部へ直接供給する代わりに、切替え弁73bを用いて生成する改質ガスの一部を一酸化炭素除去部ではなく当該補助燃焼部58へ導いて燃焼させた後、COシフト触媒55およびCO選択酸化触媒56と接触する熱交換器69へ供給させて当該COシフト触媒55およびCO選択酸化触媒56を昇温させる構成となっている。

【0116】昇温時、改質ガスの一部は当該COシフト触媒55およびCO選択酸化触媒56へ導かれ、切り替え弁73を用いて系外へ排出される。CO選択酸化触媒出口に設置されたCO濃度計測装置79を用いて当該改質ガス中のCO濃度を測定し、CO濃度が固体高分子形燃料電池を被毒しない濃度に到達後、切替え弁73b、73dを用いて生成する全改質ガスを一酸化炭素除去部、固体高分子形燃料電池へ導入する。

【0117】アノード排ガスは補助燃焼部で燃焼後、切替え弁73cを用いて系外へ排出する。期待される効果は図15の例と同じである。なお、図14～16において、符号の66は原料ガス供給管、67は空気供給管、68は水蒸気供給管、69は熱交換器、70は水、71は水供給管、72は水排出管、74は断熱材、75は固体高分子形燃料電池、76は加熱炉、77はバーナ、78はアノード排ガスである。

【0118】次に、実験例として、図14の例に基づく装置に、Ni系改質触媒80mm、貴金属系COシフト触媒1.0Lを設置した。当該装置へ原料ガスとしてメタン1m³/h、空気3m³/hおよび水34g/minを供給し、当該装置を起動させた。

【0119】一方、比較例として、従来技術に基づく装置に、Ni系改質触媒80mm、貴金属系COシフト触媒1.0Lを設置した。当該装置へ原料ガスとして、メタン1m³/h、空気3m³/hおよび水34g/minを供給し、当該装置を起動させた。

【0120】上記実験例および比較例ともに、熱電対を改質触媒およびCOシフト触媒出口付近に設置し、各部の温度の経時変化を測定し、所定の温度（改質触媒：650℃、COシフト触媒5250℃）に到達するのに要した時間を起動時間とした。

【0121】上記実験例および比較例で得られた起動時間を表1に示す。実験例では改質触媒およびCOシフト触媒を同時に昇温するので、改質触媒、COシフト触媒を順次昇温させる比較例1の場合より起動時間を大幅に短縮することができた。表1からも明らかなように、本結果から、本発明である燃料改質器の起動方法および装置は起動時間の短縮に極めて優れたものであることは明白である。

【0122】

【表1】

	実験例1	比較例1
起動時間(min)	12	21

30

次に、小型水素製造装置のCO低減部後流側にメタネーション触媒を設置するとともに、改質器で生成された改質ガスの一部をアノード排ガス燃焼部に短絡させ、この燃焼排ガスでCO低減部を昇温させる実施形態について、図18～図20を参照して説明する。

【0123】図19は本実施形態の基本構成を示す構成図であり、ガスの流れを矢印で示している。本実施形態の小型水素製造装置において、図19に示すように、改質触媒部151で生成した改質ガス中のCOを低減するCO除去部152（COシフト触媒、CO選択酸化触媒）の後流側に、メタネーション触媒部153を設置するとともに、起動時には、燃料電池154からのアノード排ガスを燃焼させる補助燃焼部155へ、改質触媒部151を通過した改質ガスの一部を短絡させる流路を設け、補助燃焼部155で燃焼させた後、この燃焼熱を用いてCO除去部152およびメタネーション触媒部153の昇温を行う。

【0124】まず最初に図18の例を説明する。燃料改質器は、燃料改質部および一酸化炭素除去部を有している。燃料改質部には、起動バーナ101、燃焼触媒10

50

2 および改質触媒 103、また、一酸化炭素除去部には、COシフト触媒 105、CO選択酸化触媒 106、メタネーション触媒 130 が設置されている。

【0125】当該燃料改質部の周囲には、冷却用内部熱交換器 104、さらにその周囲に補助燃焼部 108 が設置されている。当該補助燃焼部 108 内には、空気加熱器 109、原料ガス加熱器 110、水蒸気加熱器 112 を設置している。また、当該補助燃焼部 108 側壁には冷却用外部熱交換器を設置している。COシフト触媒 105 は前流側と隔壁 133 で仕切られ、配管で前流側と接続している。

【0126】起動時に、改質反応部へ燃料である原料ガス 113、空気 114 および水蒸気 115 を投入し、起動バーナ 101 あるいは当該起動バーナ 101 上部に設置した燃焼触媒 102 で原料ガス 113 の一部を燃焼（酸化）することで、熱を発生させる。

【0127】この熱を利用して改質触媒 103 を所定の温度まで昇温させる。このとき、切替え弁 123 b を用いて生成する改質ガスの一部を一酸化炭素除去部ではなく当該補助燃焼部 108 へ導いて燃焼させる。燃焼後の排ガスを排ガス供給管により一酸化除去部へ供給し、COシフト触媒 105 および CO選択酸化触媒 106 を昇温させる。昇温に利用した燃焼ガスは切替え弁 123 c を用いて系外へ排出される。

【0128】これと同時に、制御バルブ 129 を用いてメタネーション触媒 130 と接触する熱交換器へ燃焼後の排ガスを供給させて、当該メタネーション触媒 130 も昇温させる。メタネーション触媒は CO 除去触媒からの熱も受け取るので、CO 除去触媒より短時間で活性温度（250℃以上）となる。この場合（起動運転時）のガス流路は図 19 に示した矢印ようになる。

【0129】活性温度に到達後、高濃度の CO を含んだ改質ガスは、CO 選択酸化触媒 106 に送られる。ここでは、定常負荷時に必要となる空気が空気投入口から投入されているが、CO 選択酸化触媒 106 の温度条件が整っていないことと、改質ガス中の CO 濃度が高いために、ほとんど CO を低減することができず、CO 選択酸化触媒出口の CO 濃度は従来法の場合と同様に数千 ppm である。

【0130】しかしながら、この後流に設置したメタネーション触媒が動作温度である 250℃ 以上に設定されているため、ほとんどの CO は H_2 と反応し、 CH_4 となる。このとき、一部の CO_2 も H_2 と反応し、 CH_4 となっている。上記のメタネーション反応により、発生した H_2 の一部が CH_4 となるために、改質ガス中の H_2 濃度は数%低下している。

【0131】しかし、COシフト触媒 105 および CO 選択酸化触媒 106 の反応条件に関係なく、改質ガスの CO 濃度を常に 10 ppm 以下にすることができるので、起動時に電池へ改質ガスを供給することが可能とな

る。

【0132】改質触媒 103 より安定したガス組成の改質ガスが発生するようになり、かつ、COシフト触媒 105 および CO 選択酸化触媒 106 の温度、酸化用投入空気量が適正となると、CO 選択酸化触媒出口の CO 濃度は設定値（10 ppm）以下となる。

【0133】この状態（定常状態）になると、CO 選択酸化触媒 106 の後流に設置したメタネーション触媒 130 は 250℃ 以上にする必要はなくなる。そのため、定常状態到達後、本実施形態に示した装置は切替え弁 123 a により補助燃焼部の燃焼ガスが CO 除去触媒およびメタネーション触媒 130 へ供給しない構造を有している。

【0134】昇温時、改質ガスの一部は当該 COシフト触媒 105 および CO 選択酸化触媒 106 へ導かれ、切り替え弁 123 を用いて系外へ排出される。CO 選択酸化触媒出口に設置された CO 濃度計測装置 131 を用いて当該改質ガス中の CO 濃度を測定し、CO 濃度が固体高分子形燃料電池を被毒しない濃度に到達後、切替え弁 123 d を用いて生成する改質ガスを固体高分子形燃料電池へ導入する。アノード排ガスは補助燃焼部で燃焼後、切替え弁 123 a を用いて系外へ排出する。この場合のガス流路は、図 19 に示したようになる。

【0135】次に、別の実施形態として、図 20 に示した例を説明する。本例では図 18 に示した装置において、切替え弁 123 a ～ 123 d を用いて生成する全改質ガスを一酸化炭素除去部、固体高分子形燃料電池へ導入する経路の切替えの判断を、CO 選択酸化触媒出口に設置された CO 濃度計測装置 131 を用いて行うのではなく、COシフト触媒に設置された温度計測装置 132 を用いて行う。COシフト触媒温度が所定の温度に到達後、切替え弁 123 a ～ 123 d を用いて生成する改質ガスを固体高分子形燃料電池へ導入する。

【0136】なお、図 18 ～ 図 20 において、符号の 107 は冷却用内部熱交換器、109 は空気加熱器、111 は冷却用外部熱交換器、116 は原料ガス供給管、117 は空気供給管 118 は水蒸気供給管、119 は熱交換器、120 は水、121 は水供給管、122 は水排出管、124 は断熱材、125 は固体高分子形燃料電池、126 は加熱炉、127 はバーナ、128 はアノード排ガスである。

【0137】図 18 ～ 図 20 に示した実施形態によれば、従来技術では CO 除去触媒が活性温度に達するまで電池へ供給できなかった改質ガスを有効利用し、CO 除去触媒の昇温時間を短縮、即ち、起動時間を短縮でき、また、メタネーション触媒は上流側の CO 除去触媒の熱も受け取るので、メタネーション触媒は CO 除去触媒より早く活性温度に達する。

【0138】

【発明の効果】本発明によれば、メタネーション触媒を

設置したり、改質ガスを補助燃焼部に短絡させたりすることにより、複雑な制御を使用することなく、起動時および負荷変化時に改質ガスのCO濃度を10ppm以下に保持することが可能となる。

【0139】また、燃料改質部の昇温と同時に一酸化炭素除去部も昇温可能になるので、起動時間および負荷変化時間を大幅に短縮することが可能となる。その結果、短時間で固体高分子形燃料電池本体へ水素の供給ができ、システム全体の迅速起動が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の小型水素製造装置の一実施形態の構成を示す図。

【図2】本発明を適用した場合の起動時の各部の温度変化および各部より発生する改質ガスのCO濃度を示す図。

【図3】水素発生装置の基本構成を示す図。

【図4】小型水素製造装置の一参考例の構成を示す図。

【図5】図4の参考例における起動時の各部の温度変化および各部より発生する改質ガスのCO濃度を示す図。

【図6】COシフト触媒部の温度と改質ガス中のCO濃度との関係を示す図。

【図7】CO選択酸化触媒部の温度と改質ガス中のCO濃度との関係を示す図。

【図8】本発明の起動手順の一例を示す図。

【図9】本発明の起動手順の他の例を示す図。

【図10】本発明の負荷変化時の操作手順の一例を示す図。

【図11】本発明における改質ガスを補助燃焼部経由でCO低減部に供給する実施形態の構成を示す図。

【図12】本発明における起動方法の手順の一例を示す図。

【図13】本発明と従来技術との効果の比較を示す図。

【図14】本発明のさらに別の実施形態の構成を示す図。

【図15】本発明のさらに別の実施形態の構成を示す図。

【図16】図15の基本構成を示す図。

【図17】本発明のさらに別の実施形態の構成を示す図。

【図18】本発明におけるメタネーション触媒と補助燃焼部とを組み合わせた実施形態の一例を示す図。

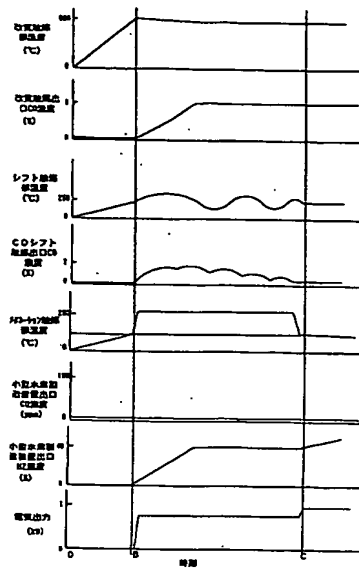
【図19】本発明におけるメタネーション触媒と補助燃焼部とを組み合わせた一実施形態の基本構成を示す図。

【図20】本発明におけるメタネーション触媒と補助燃焼部とを組み合わせた実施形態のたの例を示す図。

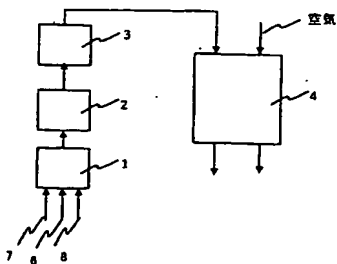
【符号の説明】

- | | | |
|----|---------------------|------------|
| | 1 | 改質器 |
| | 2 | COシフト器 |
| 10 | 3 | CO除去器 |
| | 4 | 固体高分子形燃料電池 |
| | 5 | 小型水素製造装置 |
| | 6 | メタン供給管 |
| | 7 | 空気供給管 |
| | 8 | 水蒸気供給管 |
| | 9 | 起動バーナ |
| | 10 | 燃焼触媒 |
| | 11 | 改質触媒 |
| | 12 | 熱交換器 |
| 20 | 13 | COシフト触媒 |
| | 15 | CO選択酸化触媒 |
| | 20 | 加熱炉 |
| | 31 | メタネーション触媒 |
| | 52、102 | 燃焼触媒 |
| | 53、103 | 改質触媒 |
| | 54、104 | 熱交換器 |
| | 55、105 | COシフト触媒 |
| | 56、106 | CO選択酸化触媒 |
| | 73a、73b、73c、73d | 切替え弁 |
| 30 | 76 | 加熱炉 |
| | 123a、123b、123c、123d | 切替え弁 |
| | 125 | 固体高分子形燃料電池 |
| | 126 | 加熱炉 |
| | 130 | メタネーション触媒 |
| | 151 | 改質触媒部 |
| | 152 | CO除去部 |
| | 153 | メタネーション部 |
| | 154 | 固体高分子形燃料電池 |
| | 155 | 補助燃料部 |

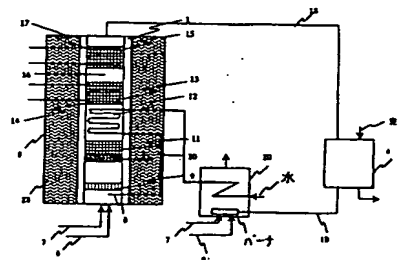
【図2】



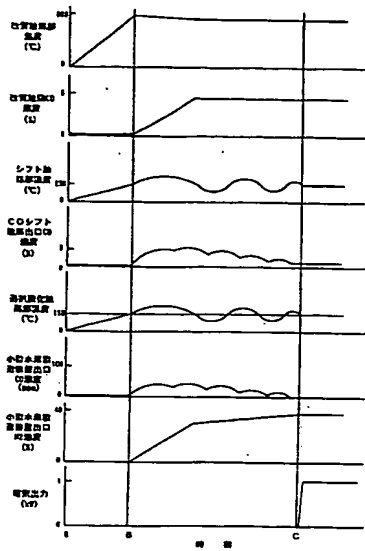
【図 3】



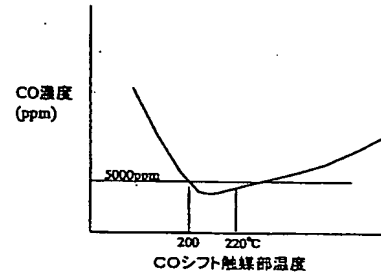
【図4】



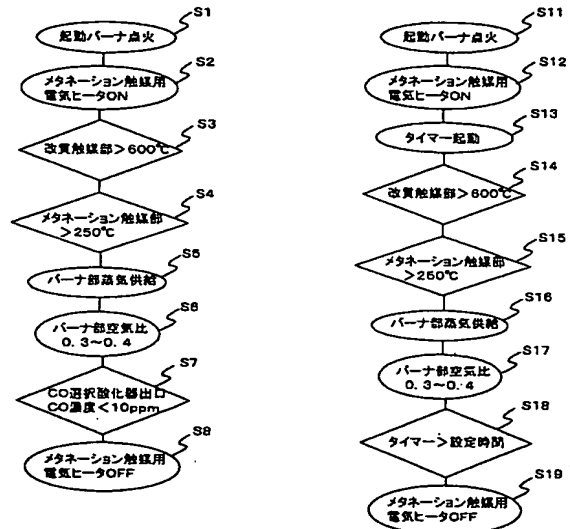
【図5】



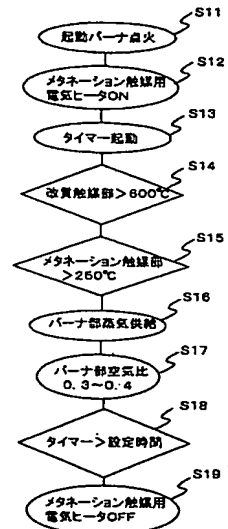
【図6】



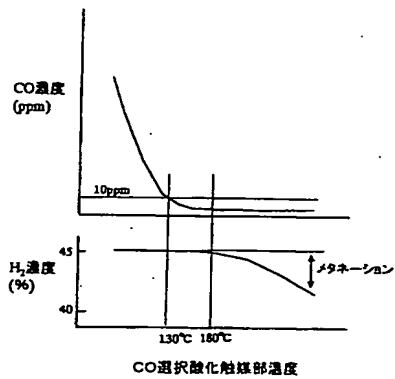
【図8】



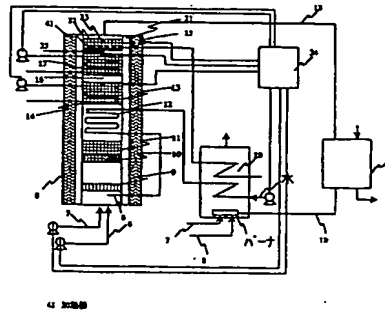
【図9】



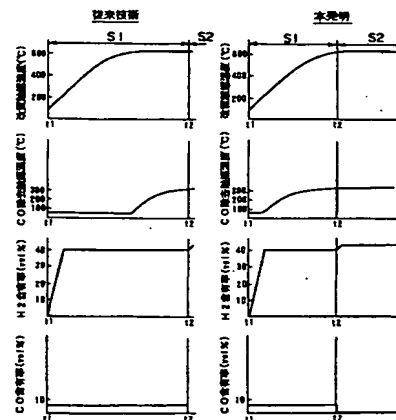
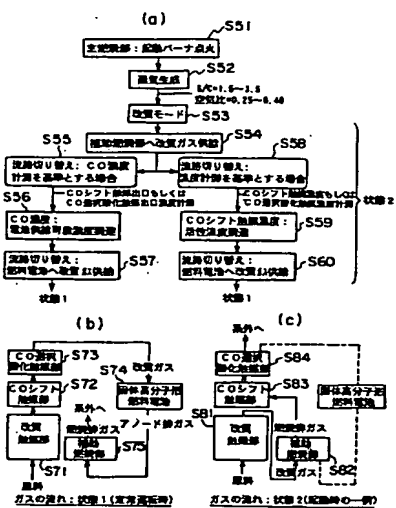
【図7】



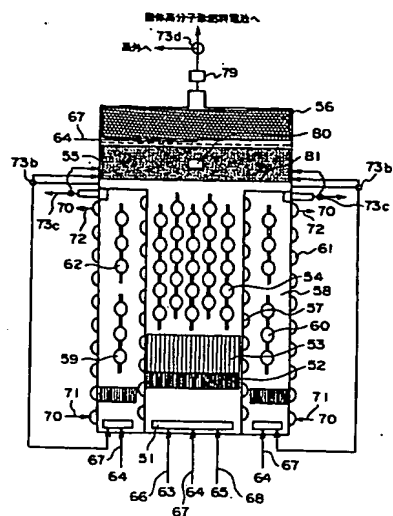
【图 1 1】



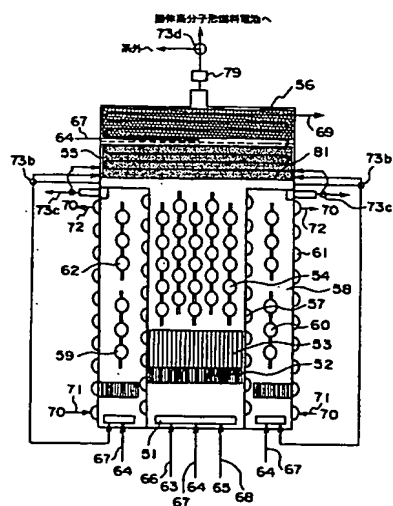
【图 1 2】



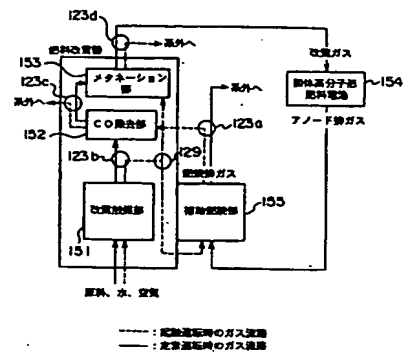
【図 15】



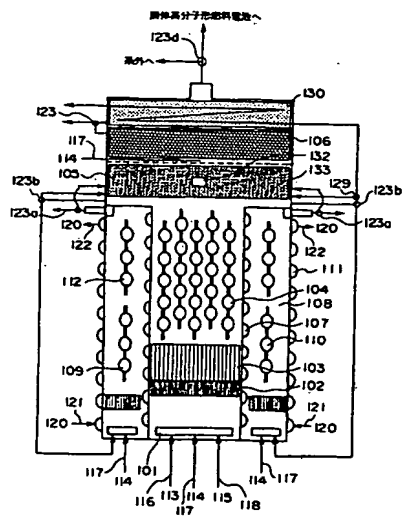
【图 17】



【图 19】



【図 20】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H01M 8/10

識別記号

F I
H01M 8/10

テームト* (参考)

(72) 発明者 谷田部 広志
東京都港区浜松町二丁目4番1号 バブコ
ック日立株式会社内

(72) 発明者 加来 宏行
広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内

(72) 発明者 今田 典幸
広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内

Fターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EA07 EB31 EB32
EB41 EB43
5H026 AA06 HH05 HH08
5H027 AA06 BA01 BA09 BA16 BA17
KK31 KK41 KK42 MM08